

# Nb<sub>3</sub>Sn 薄膜空洞用成膜装置の設計検討および加熱試験結果 DEVELOPMENT OF COATING FURNACE FOR NB<sub>3</sub>SN SRF CAVITIES AND THE FIRST HEATING EXPERIMENTS

高橋 光太郎 \*<sup>A)</sup>, 井藤 隼人 <sup>B)</sup>, 梅森 健成 <sup>A)B)</sup>, 岡田 貴文 <sup>A)</sup>, 加古 永治 <sup>A)B)</sup>, 許斐 太郎 <sup>A)B)</sup>, 阪井 寛志 <sup>A)B)</sup>

Kotaro Takahashi\*<sup>A)</sup>, Hayato Ito<sup>B)</sup>, Kensei Umemori<sup>A)B)</sup>, Takafumi Okada<sup>A)</sup>, Eiji Kako<sup>A)B)</sup>,

Hiroshi Sakai<sup>A)B)</sup>, Taro Konomi<sup>A)B)</sup>

<sup>A)</sup>SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies)

<sup>B)</sup>KEK : High Energy Accelerator Research Organization

## Abstract

Deposition system of Nb<sub>3</sub>Sn thin film by vapor diffusion has been developed at KEK. The deposition system consists of a coating chamber made of Nb, a vacuum furnace for heating a Nb chamber and a heating device of Tin in a crucible. Temperature distribution of the coating chamber and the Tin crucible was estimated by a thermal simulation code. The thermal design of the deposition system using the simulation results was confirmed by the heating experiments. After the deposition system was completed, the first deposition test of Nb<sub>3</sub>Sn coating on Nb samples was carried out. In this paper, the results of the thermal simulations and the heating experiments are compared, and the first deposition results are reported.

## 1. はじめに

超伝導加速空洞の進展はめざましく、特に数 MeV から数十 MeV 程度かつ大電流での連続運転が可能な小型超伝導加速器は、医療・産業分野など様々な分野への応用が期待されている [1]. このような小型超伝導加速器を普及させるためには、運転・維持コストの面および運転操作の難易度から、小型冷凍機による冷却運転が必要であり、加速空洞の低熱負荷化が必須である。そこで、液体ヘリウムを用いる大型冷凍機が必要な Nb 製加速空洞に変わる次世代超伝導加速空洞としてニオブスズ (Nb<sub>3</sub>Sn) 薄膜加速空洞が注目されている。Nb<sub>3</sub>Sn は転移温度が 18.3 K と Nb に比べて高いため、高 Q 値が期待でき、小型冷凍機を用いた 4.5K 程度での運転が可能となる。現在、Nb<sub>3</sub>Sn 加速空洞の製作は主に熱拡散法 (vapor diffusion) [2] により行われている。これは、大型真空炉内に Nb 加速空洞を設置し、真空中で加速空洞を 1100 °C 程度まで加熱しながら、1300 °C 程度まで加熱したスズの蒸気を加速空洞内表面に拡散させることで、Nb<sub>3</sub>Sn 膜を成膜する方法である。図 1 に熱拡散法による Nb<sub>3</sub>Sn 加速空洞製作の概略図を示す。

KEK では熱拡散法による Nb<sub>3</sub>Sn 成膜装置の建設および立ち上げを行った。この成膜装置は、成膜用 Nb 容器、Nb 容器加熱用真空炉、スズ坩堝加熱用ヒーターから構成されている。これまでに、成膜装置の熱設計を行い、設計の妥当性を評価した。また、成膜装置の組み立てを行い、成膜装置の単体加熱試験および成膜試験を行い装置の初期評価を行った。

## 2. 成膜装置構成

Nb<sub>3</sub>Sn 成膜装置は、コーネル大学およびジェファソン研究所が用いている縦型、フェルミ国立加速器研究所が用いている横型がある。

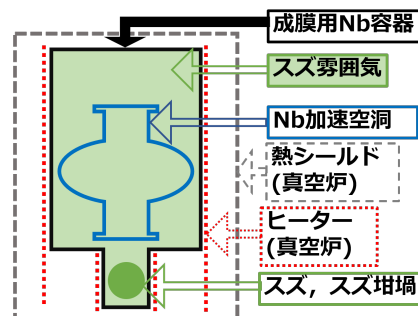


Figure 1: Simplified schematics of deposition system for vapor diffusion.

KEK ではコーネル大学の縦型成膜装置を参考として、成膜装置を設計した。図 2 に KEK で開発した Nb<sub>3</sub>Sn 成膜装置の概略図を示す。

成膜用 Nb 容器は厚さ 3mm、長さ約 2.2m、耐久温度は 1400 °C である。下部 1m は均熱帯であり、真空炉によって加熱される。1m より上部は冷却部であり、均熱帯から伝わる熱を放出する。成膜容器に Nb を用いる理由として、成膜中の Nb、Sn 以外の不純物の混入を防止するためである。ニオブは柔らかく、シールエッジには適さないため、チタンフランジを Tig 溶接でニオブと接合し、フランジ面とシールエッジを形成している。また、Nb 容器のチタンフランジと SUS への変換フランジは銅ガasketで真空シールされる。

延長 SUS 管は厚さ 3mm、長さ 1m で、水冷されており、Nb 容器から放出される熱から冷却を行う。温度をモニタしている熱電対は、1430mm の熱電対はタングステンレニウム (WRe) 熱電対、それ以外は白金ロジウム (R) 熱電対を用いている。また、スズ用ヒーターに設置している熱電対はスズヒーター制御に用いる。

スズ用ヒーターはモリブデン製で断熱用セラミックで覆われている。モリブデンヒーターは定格 1000W であり、最大 1400 °C まで加熱が可能である。ヒーターの電

\* kotaro@post.kek.jp

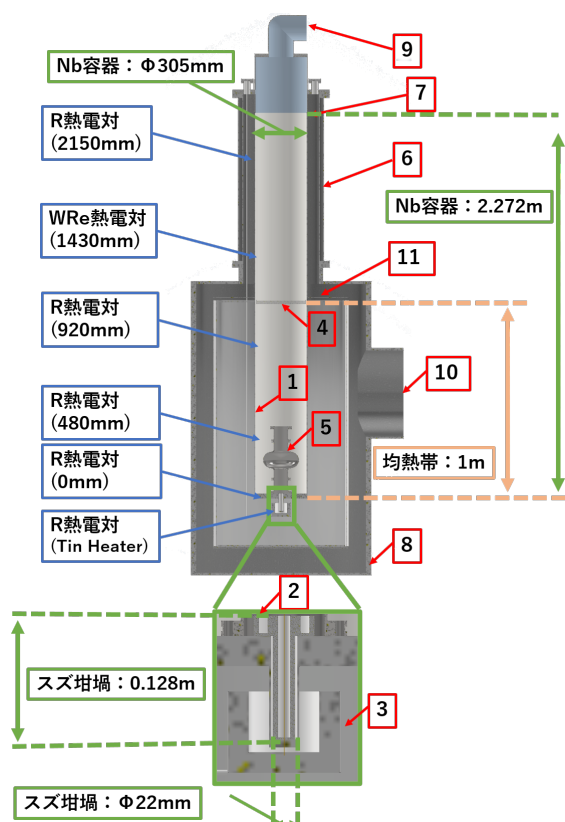


Figure 2: Nb<sub>3</sub>Sn coating system at KEK

1. Nb chamber, 2. Tin crucible, 3. Heater for Tin, 4. Molybdenum reflectors inside Nb chamber, 5. Nb cavity, 6. SUS extension tube, 7. Nb-SUS conversion flange, 8. Vacuum furnace, 9. Pumping port for Nb chamber, 10. Pumping port for vacuum furnace, 11. Molybdenum reflectors in vacuum furnace.

流源として、最大出力電力 1200W の直流電流源を用いている。

Nb 容器および真空炉の真空排気にはドライポンプおよびクライオポンプを用いている。到達真空度はそれぞれ  $10^{-5}$  Pa 以下である。また、成膜中の Nb 容器内の汚染を防ぐため、加熱用 Nb 容器と加熱用真空炉の真空はそれぞれ独立している。

加熱用真空炉は、成膜温度が 1100 °C 程度であるため、常用温度 100 °C ~ 1200 °C、最高温度が 1400 °C である。真空炉ヒーターは円周方向に 3 分割で配置されている。また、成膜時に Nb<sub>3</sub>Sn 以外の Nb-Sn 化合物の生成を防ぐために、成膜温度である 1100 °C まで急速に昇温する必要がある。そのため、成膜装置で用いる真空炉は最大で毎時 600 °C で昇温が可能である。また、成膜試験に用いる 1 セル空洞の全長は 0.4m であるため、成膜装置の均熱帯は 1 m とした。

図 3 に Nb<sub>3</sub>Sn 成膜時の典型的な温度パターンを示す [1]。

Nb<sub>3</sub>Sn 成膜では、100 °C から 200 °C 程度で 24 時間ほど脱ガスをし (図 3(1))、5 時間ほど 500 °C で保持し、塩化スズ (II) を蒸発させ核生成を行う (図 3(2))。核生成を

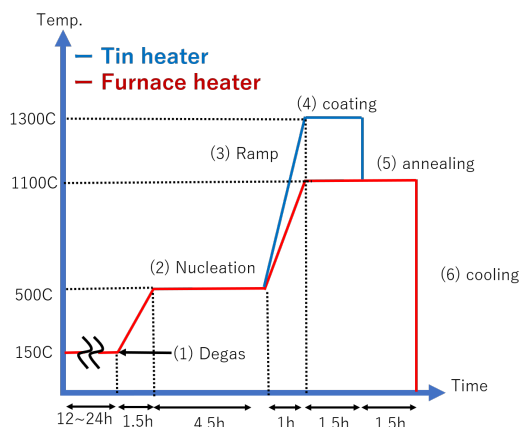


Figure 3: Target temperatures at Tin source and cavity during typical coating process of Nb<sub>3</sub>Sn film.

行うことで、基板である Nb が露出しないような Nb<sub>3</sub>Sn 膜を成膜することができる。核生成後、基板温度を 1100 °C、スズ坩堝温度を 1300 °C まで昇温し、Nb<sub>3</sub>Sn 膜を成膜する (図 3(4))。Nb<sub>3</sub>Sn 膜を成膜する際に 950 °C 以下で成膜を行うと、超伝導特性を示さない Nb<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> や NbSn<sub>2</sub> のような Nb-Sn 化合物が成膜されてしまう [3]。成膜後、スズ坩堝のヒーターを止め、950 °C 以上で基板温度を保持する (図 3(5))。これにより、スズ坩堝から蒸発し、基板に付着したスズを反応させ、Nb 基板上からスズのみの層をなくす。

### 3. シミュレーション・成膜装置の温度測定結果

本成膜装置の熱設計において、成膜用 Nb 容器の Nb-SUS 変換フランジまでの温度分布、成膜中のスズ坩堝および Nb 加速空洞の温度分布をシミュレーションした。

変換フランジは、銅ガスカートで真空シールを行う。そのため、フランジでの温度が 300 °C 以上で真空リークを起こす可能性がある。そのため、立ち上げ前の温度シミュレーションで、平衡状態での Nb-SUS 変換フランジでの温度を確認した。シミュレーションに使ったモデルは、簡略化のために真空炉を省略し、均熱帯温度を 1000 °C とした。また、Nb 容器の輻射シールドの温度を 600 °C、真空炉側輻射シールド 400 °C と仮定した。図 4 にシミュレーションに使用したモデルおよび温度分布の計算結果を示す。

成膜装置完成後に、図 2 に示す熱電対を用いて成膜装置の温度分布を測定した。図 5 にシミュレーション結果および成膜装置の均熱帯温度が 1000 °C、1100 °C での温度分布測定結果を示す。

設計段階でのシミュレーションにおいて、Nb フランジ部で 300 °C を超えないことを確認した。完成後の加熱試験での測定結果から均熱対温度 1000 °C でフランジ部が 208 °C、均熱帯温度 1100 °C で 259 °C であり、この結果から、Nb 容器の熱設計が妥当であると判断した。

スズ坩堝の温度分布は、成膜時のスズの均一な拡散において非常に重要である。そのため、成膜時のスズ坩堝の温度分布のシミュレーションを行った。スズ坩堝が入

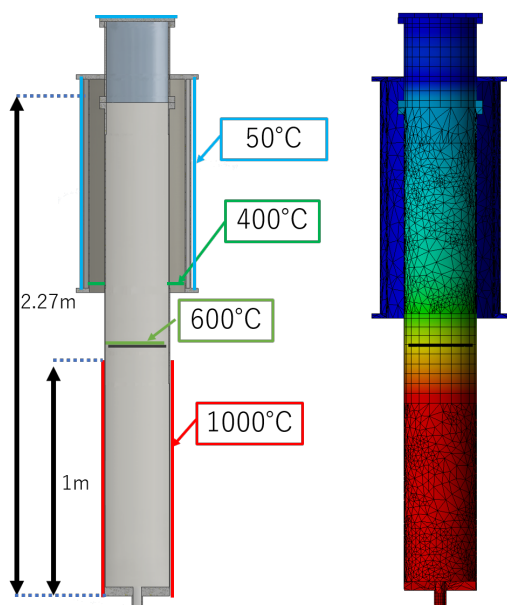


Figure 4: Simulation model (left) and temperature distribution (right) at a Nb chamber in equilibrium state.

### Nb chamber cooling part

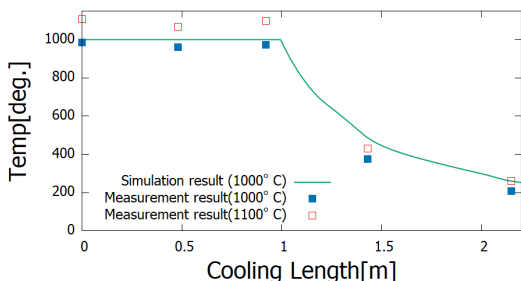


Figure 5: Comparison between simulation result and measurement result of temperature distribution along Nb chamber.

る Nb 容器突起部が 1300 °C, Nb 容器側面が 1100 °C とし, 熱は熱伝導および熱輻射で伝わるとした. Nb 容器とスズ坩堝の接触状態が非接触の場合および理想的な熱接触である場合でのスズ坩堝の温度状態を計算した. 図 6 にシミュレーションに使ったモデルを示す.

真空中で熱は熱伝導および熱輻射で伝達する. そのため, スズ坩堝の温度は Nb 容器との接触状態によって大きく変化する. 図 7 に, 500 °C から 1300 °C まで 1 時間で昇温後に 1.5 時間の間 1300 °C で保持した場合の, 理想的な熱接触状態および非接触の場合の最大到達温度を示す.

図 7 より, 接触状態によってスズ坩堝の温度が 100 °C ほど変化する. そのため, Nb 容器との接触状態が理想的な状態に近くなるようにスズ坩堝の形状を若干長くし, Nb 容器と接触を取りやすいように改良した.

スズ坩堝と同様に, 成膜中の Nb 空洞の温度も均一な Nb<sub>3</sub>Sn 成膜において重要である. 成膜温度である 1100

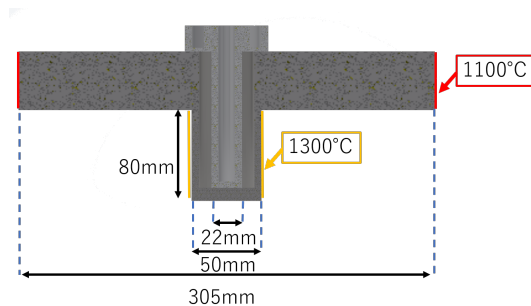


Figure 6: Simulation Model of Tin crucible.

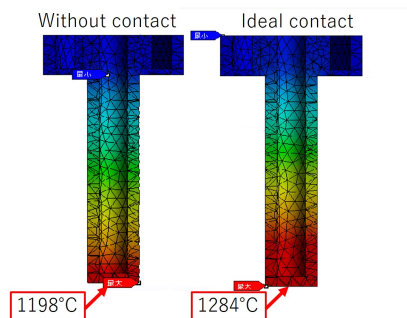


Figure 7: Simulation result of Tin crucible : no contact (left) and ideal contact (right) at the bottom.

°C 下での, 単セル Nb 空洞の温度分布を計算した. 図 8 に理想的な接触状態における 500 °C から 1100 °C まで昇温直後の単セル Nb 空洞の温度分布のシミュレーション結果を示す.

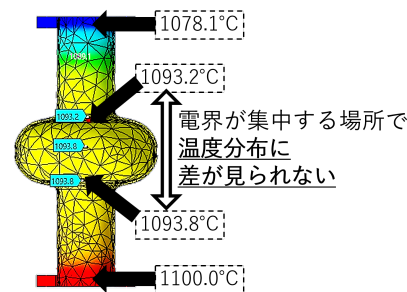


Figure 8: Simulation result of temperature distribution in a Nb cavity.

図 8 から, 成膜中の Nb 空洞の温度分布はほぼ一様である. 特に, 電磁場が集中するセル部分で温度分布に差が見られない. そのため, 電磁場が集中する箇所では一様な成膜が行われると考えられる.

## 4. 成膜装置全体試験

成膜装置の組み立てを完了した後, 成膜装置の全体試験を行った. 全体試験では, 成膜に用いる温度パラメータが成膜装置で再現できるかを確認した. 図 9 に成膜装置全体試験での温度, 圧力および代表的な分圧を示す.

図 9 から均熱帯が 1100 °C まで加熱されていることが

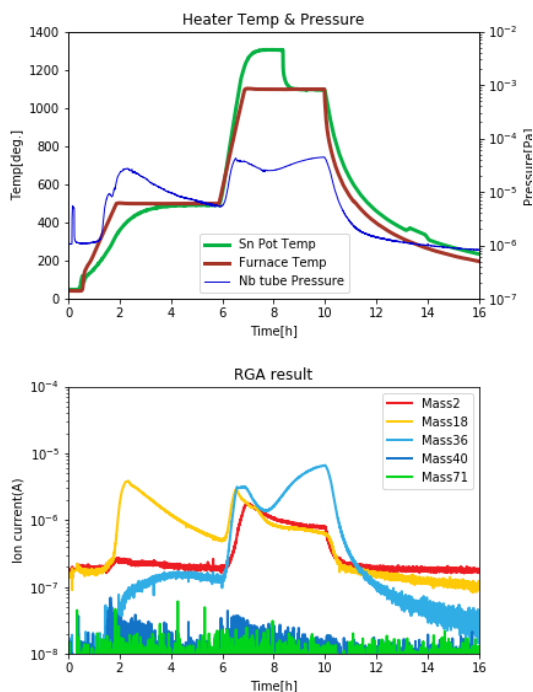


Figure 9: Temperature, vacuum pressure (top) and RGA result (bottom) during heating experiment without Tin.

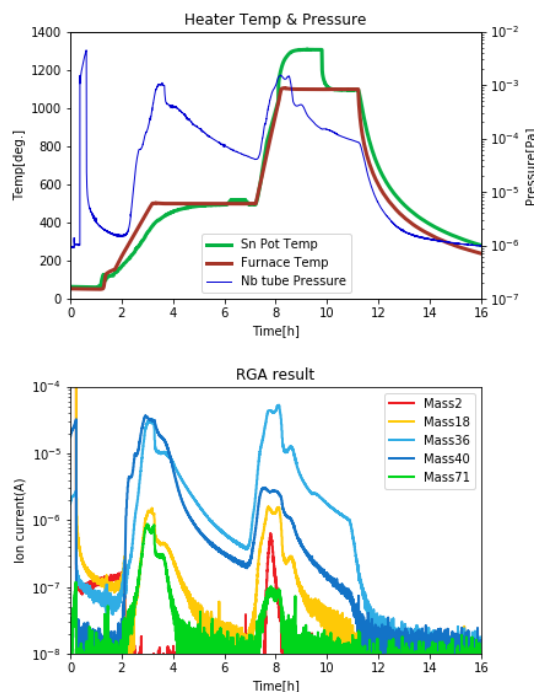


Figure 10: Temperature, vacuum pressure (top) and RGA result (bottom) during the first Nb<sub>3</sub>Sn coating process.

わかる。スズヒーターの温度は設計値である 1400 °C に対して本試験では 1300 °C 程度までの温度上昇であった。このとき、電流源から 1200W を供給している。

この試験の結果から、Nb 容器の温度を 1100 °C で保持し、スズ用ヒーターの加熱によって坩堝部が Nb 容器より 200 °C 高い状態を保持できていることが確認できた。したがって、KEK での成膜装置で図 3 で示したような成膜条件を作ることができ、成膜装置としての性能を十分に満たしており、Nb<sub>3</sub>Sn の成膜が可能であると判断した。

## 5. 成膜試験結果

成膜装置の全体試験完了後に、KEK の成膜装置での Nb<sub>3</sub>Sn 成膜試験を行った。図 10 に成膜試験での温度プロファイルを示す。スズと塩化スズ (II) はそれぞれ 2.5g, 2.28g 入れた。

成膜したサンプル基板は RRR~30 の Nb フォイルを用いた。基板の大きさは 4×55×0.1[mm] であり、切り出し後に化学研磨を行い、真空炉で 800 °C アニールを行った。成膜前後のサンプルを図 11 に示す。サンプル基板は、成膜前には金属光沢があったが、成膜後は金属光沢のない表面となった。

成膜後、スズ坩堝を取り出し、坩堝の重量を測定することで蒸発したスズ、塩化スズ (II) の重量を求めた。塩化スズ (II) は 2.28g すべてが蒸発したが、スズは 0.17g しか蒸発しなかった。蒸発量が少なかった原因としては、スズ坩堝と Nb 容器の接触状態が理想的ではなく温度が上昇していないと考えられる。図 7 で示したように、スズ坩堝の温度は Nb 容器との接触状態によって最大温度が大きく異なる。熱接触を理想的な状態にするため、坩堝の形状を設計から変更したが、実際には理想的

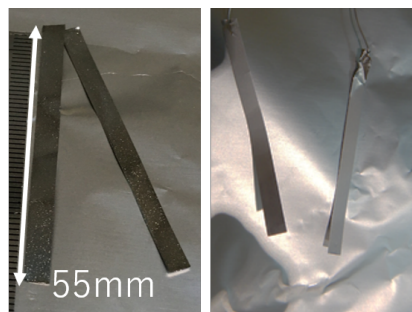


Figure 11: Two samples made of Nb foil before deposition (left) and after deposition (right).

な接触状態を取れていないと考えられる。

成膜したサンプルを走査型顕微鏡 (SEM)JSM-7001F を用いて、表面状態、断面状態の観察を行った。また、表面のエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を行い、表面の組成比を測定した。

図 12 に成膜したサンプルの Nb<sub>3</sub>Sn の表面状態を、図 13 に断面状態の SEM 画像を示す。また、表 1 に成膜したサンプルの組成比を示す。

Table 1: Composition Ratio of Nb<sub>3</sub>Sn Sample by EDS

Element	at %
O	2.98
Nb	75.24
Sn	21.78

図 12 から、Nb<sub>3</sub>Sn 膜の粒径は約 1μm であった。ま

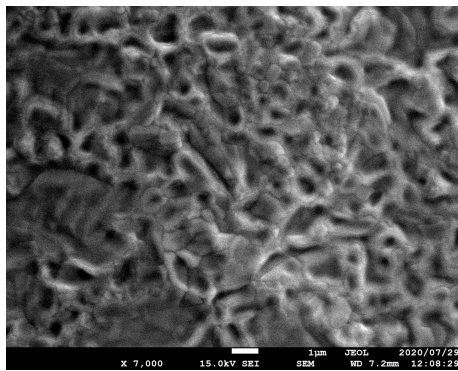


Figure 12: SEM image of Nb<sub>3</sub>Sn coating surface.

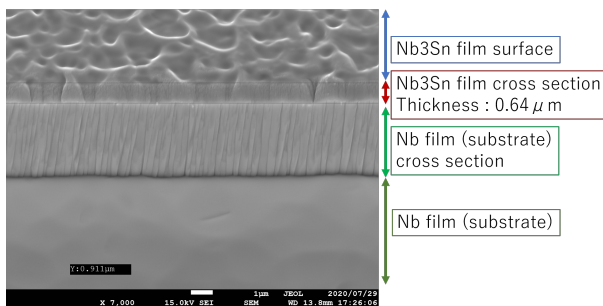


Figure 13: Cross section of Nb<sub>3</sub>Sn film on Nb by SEM.(tilted 45 deg.).

た、成膜した Nb<sub>3</sub>Sn 膜厚は 0.64 $\mu$ m であった。表 1 から、膜におけるスズの組成比は Nb に対して 22.4 at% 程度であることがわかった。一方、他の研究機関で熱拡散法によって成膜した Nb<sub>3</sub>Sn 膜の粒径は数  $\mu$ m 程度であり、膜厚は数  $\mu$ m である [1,4,5]。加えて、理想的には、スズが 25 at% 程度であることが望ましい。

今後の成膜では、ヒーターを増強し、スズ坩堝の温度を上昇させる、または蒸発時間を延長することで、膜厚がより厚く、Nb とスズの組成比が 3 : 1 となる、Nb<sub>3</sub>Sn 膜の成膜を目指す。また、転移温度測定を行い、成膜した Nb<sub>3</sub>Sn 膜の超伝導特性測定を行う。

## 6. まとめ

KEK において、熱拡散法による Nb<sub>3</sub>Sn 成膜装置の建設、立ち上げを行った。立ち上げの際に、シミュレー

ションによって Nb チャンバーの成膜中でのチタンフランジの温度、スズ坩堝の温度分布、および Nb 空洞の温度分布を求めた。その後、成膜装置を立ち上げを完了し、成膜装置の全体試験を行った。全体の試験の結果から、立ち上げた成膜装置が性能を十分に満たし、Nb<sub>3</sub>Sn の成膜が可能であると判断した。また、装置立ち上げ後の成膜試験において、Nb<sub>3</sub>Sn 膜を成膜し、この成膜装置において Nb<sub>3</sub>Sn が成膜できることを確認した。

今後、スズ坩堝の改良および最適な成膜時間を求め、組成比 25 at %、厚さ数  $\mu$ m の Nb<sub>3</sub>Sn 膜の成膜の最適化を目指す。また、成膜した Nb<sub>3</sub>Sn 膜の転移温度および下部臨界磁場の測定を行い、成膜した Nb<sub>3</sub>Sn 膜の超伝導特性を評価する。加えて、Tesla 型 1.3GHzNb 加速空洞への成膜を行い、低温での空洞性能の評価試験を行う予定である。

## 謝辞

成膜装置の立ち上げおよび成膜時の運転において、クレーン作業、組立作業、運転確認に協力をしていただいた日本アドバンステクノロジー(株)の石原 将治氏、菊池 祐亮氏、泰中 俊介氏、山田 浩気氏に感謝いたします。本研究では、NIMS の技術開発・共用部門の JSM-70001F、および技術代行の高野 美和子氏のご支援を受け、サンプルの表面・断面の撮影を行いました。また、本研究の一部は、TIA 架け橋の支援を受けて実施されました。

## 参考文献

- [1] S. Posen and D. Hall, (2017), "Nb<sub>3</sub>Sn superconducting radiofrequency cavities: fabrication, results, properties, and prospects", Supercond. Sci. Technol. 30.
- [2] E. Saur and J. Wurm, (1962), "Preparation und Supraleitungseigenschaften von Niobdrahtproben mit Nb<sub>3</sub>Sn-Überzug" Naturwissenschaften 49 127 - 8.
- [3] A. Godeke, (2006), "A review of the properties of Nb<sub>3</sub>Sn and their variation with A15 composition, morphology and strain state", Supercond. Sci. Technol. 19 R68 - R80.
- [4] Uttar Pudasaini *et al.*, (2020), "Analysis of RF losses and material characterization of samples removed from a Nb<sub>3</sub>Sn-coated superconducting RF cavity", Supercond. Sci. Technol. 33.
- [5] J. Lee *et al.*, "Atomic-scale analyses of Nb<sub>3</sub>Sn on Nb prepared by vapor diffusion for superconducting radiofrequency cavity applications: a correlative study", Supercond. Sci. Technol. 32 (2019) 024001.